

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-043732

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

C09J201/00

C09J 4/00

C09J133/06

C09J163/00

(21)Application number : 2002-205938

(71)Applicant : THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO

(22)Date of filing : 15.07.2002

(72)Inventor : TAKAMATSU YORINOBU
FUJITA ATSUSHI

(54) FOAMING ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foaming adhesive composition, which is excellent in heat resistance before foaming treatment and can easily be peeled off from an adhering subject after foaming treatment.

SOLUTION: This composition comprises an adhesive polymer, a foaming ingredient containing a t-butyloxycarbonyl structure and a foaming initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-43732

(P2004-43732A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004. 2. 12)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 J 201/00

C 0 9 J 201/00

4 J 0 4 0

C 0 9 J 4/00

C 0 9 J 4/00

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2002-205938 (P2002-205938)

(22) 出願日

平成14年7月15日 (2002. 7. 15)

(71) 出願人 599056437

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
1000, セント ポール, スリーエム
センター

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100087871

弁理士 福本 積

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 発泡処理前には耐熱性に優れまた発泡処理後は被着体から容易に剥離することができる発泡性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 接着性ポリマーと、
t-ブチルオキシカルボニル構造を有する発泡性成分と、
発泡開始剤と、
を備える発泡性接着剤組成物。

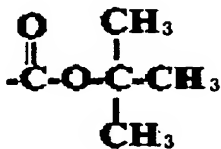
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接着性ポリマーと、
下記式により示される t-ブチルオキシカルボニル構造を有する発泡性成分と、
発泡開始剤と、
を備える発泡性接着剤組成物。

【化 1】



10

【請求項 2】

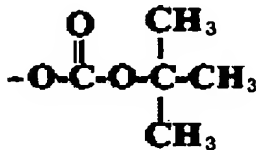
前記発泡開始剤は放射線の作用により酸を発生する化合物であり、前記発泡性成分中の t-ブチルカルボニル構造は、放射線照射により発生した酸によって分解することにより発泡して前記発泡性接着剤組成物に剥離性を付与するために十分な量で存在するものである、請求項 1 記載の発泡性接着剤組成物。

20

【請求項 3】

前記 t-ブチルオキシカルボニル構造が、下記式により示される t-ブチルカーボネート構造である、請求項 1 に記載の発泡性接着剤組成物。

【化 2】



30

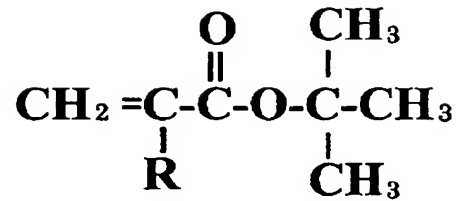
【請求項 4】

前記接着性ポリマーがそのポリマー分子中に前記発泡性成分を有している、請求項 1 に記載の発泡性接着剤組成物。

【請求項 5】

前記 t-ブチルオキシカルボニル構造を有する前記接着性ポリマーが、下記式に示される t-ブチル(メタ)アクリレートを少なくとも含むモノマーから誘導された(メタ)アクリルポリマーである、請求項 4 に記載の発泡性接着剤組成物。

【化 3】

(式中、RはH又はCH₃である)

10

【請求項 6】

エポキシ基を有する化合物をさらに含むか、又は、前記接着性ポリマーがエポキシ基を有する、請求項 1 に記載の発泡性接着剤組成物。

【請求項 7】

ラジカル重合性のモノマー及び／又はオリゴマーと光ラジカル重合開始剤をさらに含有する、請求項 1 に記載の発泡性接着剤組成物。

【請求項 8】

前記発泡開始剤がスルホニウム塩系光酸発生剤を含む、請求項 1 に記載の発泡性接着剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発泡性接着剤組成物に関し、特に、紫外線（UV）のような光の照射によって活性化して発泡する接着剤組成物に関する。また、このような接着剤組成物は、場合により、加熱により発泡を促進することもできる。

【0002】

【従来の技術】

接着剤組成物又はそれを含んだ接着剤フィルム及び接着シートは、被着体にできるだけ強固に接着できるほか、使用後はその被着体から容易に剥離することが求められる場合がある。そのような接着剤組成物の一例は発泡性接着剤組成物であり、特公昭 51-24534 号公報、特開昭 56-61468 号公報、特開昭 56-61469 号公報、特開昭 60-252681 号公報、特開昭 63-186791 号公報及び特開平 2-305878 号公報に開示されている。詳細に述べると、その発泡性接着剤組成物は、接着成分と発泡剤又は熱膨張性微小球を含有し、それは、一般に、シート状に加工されて被着体と接着できるようになっている。その発泡性接着剤組成物は、加熱処理されて、発泡剤が発泡し又は熱膨張性微小球が膨張することにより、被着体との接着面積が減少し、その被着体から剥離できるようになっている。

30

40

【0003】

特開昭 56-61467 号公報は、膨張倍率が特定量以下に抑制された熱膨張性微小球を含有する熱膨張性接着剤を開示している。熱膨張性微小球は、加熱によりガスを発生する成分を封入した熱可塑性樹脂のマイクロカプセルである。ここで、加熱によりガスを発生する成分には、プロパンやブタン等の低沸点化合物及び炭酸水素アンモニウムやアゾビスイソブチロニトリル等の熱分解性化合物が用いられる。開示された接着剤は、例えば、空隙を有して隣接している 2 つの被着体を接着する場合に用いられる。加熱により熱膨張性微小球を膨張させると、接着性成分が被着体間の空隙の隅々まで浸透し、接着を良好に行えることが記載されている。また、熱微小球の膨張倍率が大きすぎると、接着力が低下して、剥離するので好ましくないと記載されており、接着剤の膨張は接着剤としての使用後

50

に容易に剥離できるようにすることを意図したものではない。

【0004】

特開2001-270912号公報には、製品としては発泡性接着剤組成物ではないが、製造の過程で、若干のガスの発生を伴うアクリル系感圧接着剤組成物を開示している。このアクリル系感圧接着剤組成物は、 ϵ -ブチルアクリレート $1\sim 15$ 重量%の量を含むモノマー成分から誘導されるアクリレート共重合体を、多官能エポキシ又はイソシアネート架橋剤と共に架橋したものである。この架橋はフォトカチオン性開始剤によって開始される。フォトカチオン性開始剤は紫外線照射により酸を生成するものであり、一般に、光酸発生剤とも呼ばれる。紫外線照射により発生した酸は、アクリレート共重合体のうち ϵ -ブチルアクリレートに由来する部分を分解してカルボン酸及びブテンを生成する。そして、このカルボン酸が上記の架橋剤と反応して架橋が形成され、接着剤に高せん断強度を付与している。

10

上記のように ϵ -ブチルエステル基をカルボキシル基とブテンに分解することは、レジスト組成物にも適用されている。例えば、米国特許第4,491,628号明細書（対応日本特許：特開昭59-45439号公報）にはポリメタクリル酸 ϵ -ブチルと光酸発生剤とを組み合わせたレジスト組成物が開示されている。このレジスト組成物は放射線により露光されると、光酸発生剤が酸を発生する。この酸は、加熱により ϵ -ブチルエステル基をカルボキシル基とブテンとに分解することができる。その結果、レジスト組成物は露光部と未露光部の間に現像液に対する溶解性を変化させ、レジストパターンを形成することができるようになる。

20

【0005】

発泡性接着剤組成物以外の別の接着剤組成物として、加熱硬化又は紫外線硬化により、高度に三次元架橋することができる接着剤ポリマーを含む接着剤組成物も知られている。かかる接着剤は、三次元架橋により接着剤組成物の接着力を低下させ、被着体から比較的容易に剥離できるように設計されるものである。例えば、特表昭56-500889号公報には、オキシラン環（例えばエポキシ）とイオン光開始剤を含み、400～900のエポキシ当量をもった粘着性の感圧接着剤が開示されており、使用当初は強固に被着体と接着できるようになっている。この感圧接着剤はまた光照射によりその接着力が低下し、被着体から比較的容易に剥離できるようになる。光開始剤が光照射を受けてイオンのエポキシの開環重合反応を促進して三次元架橋を形成することができるからである。しかしながら、この感圧接着剤が被着体から効果的に剥離するには、光照射後に接着力をさらに低下させることが求められる。

30

【0006】

特開昭63-30581号公報には、前述したような感圧接着剤と発泡剤を組み合わせた接着力消失型粘着剤が開示されている。発泡剤としては、特開昭56-61467号公報に記載されているような熱分解性化合物が用いられている。このような粘着剤は、使用後に加熱されて、発泡剤を分解し発泡させ、粘着剤の接着力を消失させることで、容易に剥離するように設計されている。しかしながら、使用時に熱にさらされた場合にも、意図せずに接着力を失ってしまうことがある。このため、このような接着剤は使用温度が制限され、耐熱性に欠けるといった問題がある。したがって、加熱処理前の耐熱性を有する発泡性接着剤組成物が求められている。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、発泡処理前には耐熱性に優れまた発泡処理後は被着体から容易に剥離することができる発泡性接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、その1つの態様によると、接着性ポリマーと、

ϵ -ブチルオキシカルボニル構造を有する発泡性成分と、

50

発泡開始剤と、

を備える発泡性接着剤組成物が提供される。

このような接着剤組成物は、熱分解性化合物からなる発泡剤を含まないので、その発泡剤により使用温度が制約されることなく、耐熱性に優れかつ発泡処理後に容易に剥離される。

【0009】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の発泡性接着剤組成物を実施形態にしたがって説明する。ただし、本発明はこれらに限定されないことは当業者ならば容易に想到される。

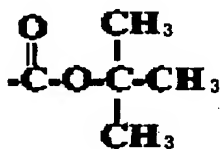
発泡性接着剤組成物は接着性ポリマーを含み、その使用時に被着体と強固に接着することができるようになっている。この接着性ポリマーは、本発明の目的と効果を失わない限り特に限定されず、典型的には、アクリル系ポリマー、天然ゴム及び合成ゴム、シリコーン、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリオレフィンを有している。特に、アクリル系ポリマーは、使用目的に応じて原料モノマー、組成及び分子量を比較的自由に変えることができる。

【0010】

本発明の発泡性接着剤組成物は上記の接着性ポリマーとともに、発泡性成分を含むが、この発泡性成分は接着性ポリマー中に存在しても、又は、別個の化合物中に存在してもよい。発泡性成分は発泡により使用後の発泡性接着剤組成物と被着体との接触面積を減少させて、発泡性接着剤組成物を被着体から容易に剥離するために用いられる。本発明によれば、この発泡性成分は、下記式

【0011】

【化4】

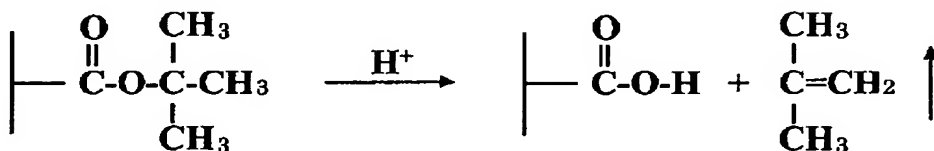


【0012】

によって示されるｔ-ブチルオキシカルボニル構造を少なくとも1つ、好適には2つ以上有している。このｔ-ブチルオキシカルボニル構造は以下の反応式によって示されるとおり、酸によって分解してカルボキシル基又はカルボン酸と低沸点化合物であるイソブテンとを生成することができる。

【0013】

【化5】



【0014】

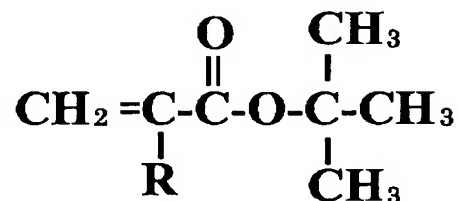
上記の分解反応は加熱により促進することもできる。また、上記反応により生成されるカルボキシル基は、発泡性接着剤組成物の凝集力を増加させて剥離時におけるのり残りを低減させることができる。

【0015】

このｔ-ブチルオキシカルボニル構造は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位重合、縮重合、あるいは、高分子量成分の化学修飾などによりポリマー中に導入することができる。通常、例えば下記式

【0016】

【化6】



10

(式中、RはH又はCH₃である)

【0017】

により示されるようなｔ-ブチル(メタ)アクリレートのようなモノマー成分を発泡性成分とする場合、かかるモノマーを重合性成分の一部として用いることでアクリル系接着性ポリマーの分子内に容易に導入することが可能である。上述のように、アクリル系ポリマーは、使用目的に応じて原料モノマー、組成及び分子量を比較的自由に変えることができるからである。

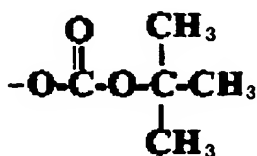
20

【0018】

また、ｔ-ブチルオキシカルボニル構造には、

【0019】

【化7】



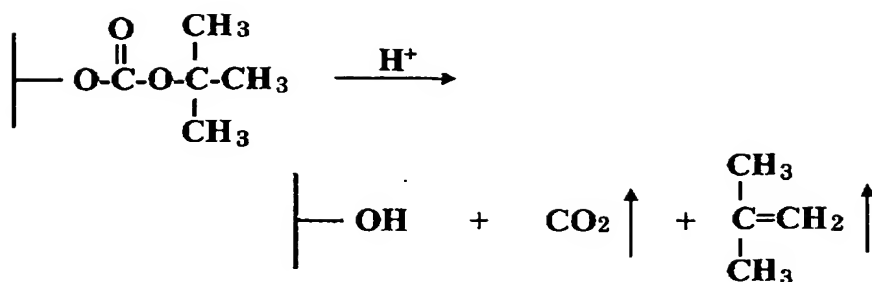
30

により示されるｔ-ブチルカーボネート構造も含むこともできる。このｔ-ブチルカーボネート構造は、上述したｔ-ブチルオキシカルボニル構造と同様、酸によって分解して低沸点化合物であるイソブテンを生成することができる。しかし、上述したｔ-ブチルオキシカルボニル構造と異なり、ｔ-ブチルカーボネート構造は下記反応式のとおり、かかる分解によりヒドロキシル基と低沸点化合物である二酸化炭素を生成する。

40

【0020】

【化8】



10

【0021】

したがって、発泡性成分がｔ－ブチルカーボネート構造を有する場合は、ｔ－ブチルオキシカルボニル構造に比べて効果的に発泡することができる。また、上記の分解反応は、上述のｔ－ブチルオキシカルボニル構造の場合と同様に、加熱によって促進することができる。

【0022】

このｔ－ブチルカーボネート構造は、前記ｔ－ブチルオキシカルボニル構造と同様に、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位重合、縮重合、あるいは、高分子量成分の化学修飾などによりポリマー中に導入することができる。

20

【0023】

本発明では、ｔ－ブチルオキシカルボニル構造の分解に必要な酸は発泡開始剤によって供給される。発泡開始剤とは、例えばカチオン開始剤のように、UV等の光または電子線などの放射線の作用等によって酸を発生するものを意味し、かかる作用を有するものであれば何でも用いることができる。このように酸の発生がいったんあった場合には、わずかの加熱時間によっても触媒的に分解反応が促進される。その結果、被着体は熱的な衝撃を受けることを低減しながら、発泡性接着剤組成物から容易に分離することができる。

【0024】

発泡開始剤の具体的な例としては、1, 2, 3－トリ（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2, 3－トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1, 2, 3－トリ（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、ｐ－トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸スクシンイミドエステル、トリフルオロスルホン酸1, 8－ナフタリイミドエステルなどのスルホン酸エステル類、ｏ－ニトロベンジル－ｐ－トルエンスルホネートなどのｏ－ニトロベンジルエステル類、トリス（トリクロロメチル）トリアジン等のハロトリアジン類、4－メトキシ－α－（（4－メチルフェニル）スルホニル）オキシイミノ）ベンゼンアセトニトリル等のN, N'－ジ（フェニルスルホニル）ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）メタンなどのビススルホニルメタン類、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンなどのビススルホニルジアゾメタン類、トリス（トリクロロメチル）トリアジン等のハロゲン化トリアジン類、イルガキュア261等の有機金属錯体類、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジ（4－tert－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルス

30

40

50

ルホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、アデカオプトマーS-150、アデカオプトマーS-170、アデカオプトマーS-152、アデカオプトマーS-172、アデカオプトマーS-100（旭電化）、Uvacure 1591（ダイセル・ユーシービー社）、サンエイドSI-100L、サンエイドSI-110L（三新化学社）などのスルホニウム塩などを挙げることができる。

【0025】

特に、発泡開始剤がスルホニウム塩系光酸発生剤からなる場合は、未露光時の耐熱性に優れているので好ましい。

【0026】

本発明によれば、上述のように発泡性成分が接着性ポリマーに組み込まれる代わりに、接着性ポリマーから分離して発泡性接着剤組成物に含まれてもよい。そのような発泡性成分は、上述のように酸触媒作用により脱離する α -ブチルオキシカルボニル構造を有するものであれば低分子化合物でも高分子化合物でも良い。これらは使用目的に応じて適宜選択可能であり、2種以上混合して用いてもよい。分子中の α -ブチルオキシカルボニル構造の数は2つ以上有している化合物が好ましい。

【0027】

低分子化合物の例としては、特開平9-62006号公報、特開平9-278699号公報、特開平9-50127号公報、特開平9-166873号公報、特開平10-97075号公報等に記載された、いわゆる、レジスト技術における溶解抑制剤と呼ばれる化合物が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0028】

高分子化合物の例としては、 α -ブチルオキシカルボニル構造をもったアクリル系非接着性ポリマーおよびスチレン系非接着性ポリマーを挙げることができる。アクリル系非接着性ポリマーは、例えば、 α -ブチル（メタ）アクリレートからなる単独重合体又は共重合体であり、スチレン系非接着性ポリマーは、たとえば p -（ α -ブチルオキシカルボニルオキシ）スチレンの単独重合体又は共重合体である。

【0029】

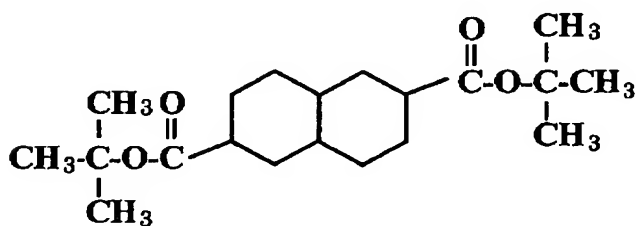
本発明によれば、上記のように発泡性成分が接着性ポリマーに組み込まれる代わりに、接着性ポリマーから分離した化合物の形で発泡性接着剤組成物に含まれてもよい。そのような発泡性成分は、上述のように、 α -ブチルオキシカルボニル構造を少なくとも1つ、好適には2つ以上有している α -ブチルエステル化合物又は α -ブチルカーボネート化合物である。これら使用目的に応じて適宜選択可能である。

【0030】

例えば、 α -ブチルエステル化合物は、下記式

【0031】

【化9】



【0032】

により示されるデカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジ（1,1-ジメチルエチ

10

20

30

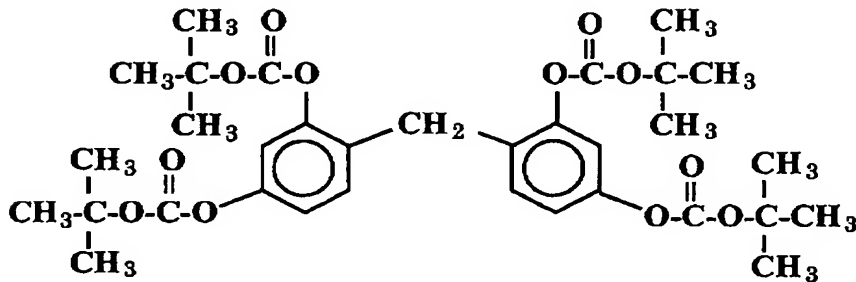
40

50

ルエステル) (Decahydronaphtharene-2,6-dicarboxylic acid di(1,1-dimethylethylester)) (本州化学工業、B-HND C) が挙げられる。この化合物は分解温度が205℃と比較的に高温であるから、UVなどの放射線を照射する前の発泡性接着剤組成物が耐熱性に優れる。また、*t*-ブチルカーボネート構造を有する発泡性成分は、例えば、下記式

【0033】

【化10】



10

により示され、本州化学工業からBis-Rs-Ft-Bocとして入手可能である。これは多官能性であるため、分解時に低沸点化合物を効率よく発生させることができ、また、同時に二酸化炭素をも発生するので、少量でも有効な発泡を行うことができる。

20

【0034】

また、発泡性成分として*t*-ブチルオキシカルボニル構造をもったアクリル系非接着性ポリマーを使用してもよい。アクリル系非接着性ポリマーは、例えば、*t*-ブチル(メタ)アクリレートを含む単独重合体又は共重合体である。

【0035】

本発明の発泡性接着剤組成物の好ましい態様において、発泡開始剤は放射線の作用により酸を発生する化合物であり、発泡性成分中の*t*-ブチルオキシカルボニル構造は、放射線照射により発生した酸によって分解することにより発泡して前記発泡性接着剤組成物に剥離性を付与するものである。したがって、発泡開始剤は、発泡性成分中の*t*-ブチルオキシカルボニル構造を分解して発泡させるために十分な量の酸を発生するかぎり、その量は限定されないが、通常は、接着剤組成物の合計重量を基準として、0.01～10重量%である。また、発泡性成分も、発泡性接着剤組成物に剥離性を付与するために十分な量の分解ガスを発生するかぎり、その量は限定されない。例えば、接着性ポリマーがアクリル系ポリマーであり、発泡性成分が*t*-ブチル(メタ)アクリレートを含むアクリル系ポリマーである場合、又は、接着性ポリマーが*t*-ブチル(メタ)アクリレートを発泡性成分として分子中に含むアクリル系ポリマーである場合を例にとると、アクリル系ポリマーの重量を基準として、*t*-ブチル(メタ)アクリレートに由来する部分の重量が15重量%を超えることが好ましい。

30

40

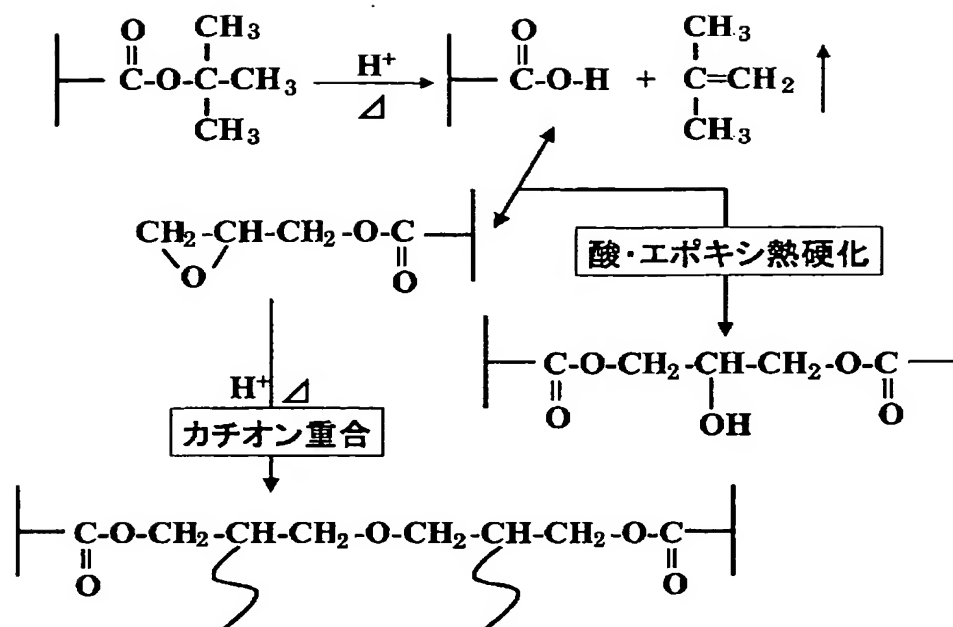
【0036】

以上、本発明の好適な実施形態について記載してきたが、本発明の発泡性接着剤組成物は上記に限定されない。

例えば、発泡性接着剤組成物にはエポキシ基を有する化合物を含有してもよい。このようなエポキシ基はエポキシ樹脂の形で別個の化合物として含有されても、あるいは、接着性ポリマー中に含まれてもよい。この場合、以下の反応式によって示されるように、発泡性接着剤組成物が熱硬化性をさらに備えるようになる。

【0037】

【化11】



10

20

【0038】

本発明では、この熱硬化はエポキシ基のカチオン重合により可能となる。上述の発泡開始剤が光の照射により酸を供給してくれるからである。発泡性接着剤組成物はその硬化により三次元架橋を形成して接着力を低下させる。したがって、発泡性接着剤組成物は発泡に加え硬化により被着体から効果的に剥離できるようになる。特に、発泡性成分がｔ－ブチルオキシカルボニル構造の分解によってカルボン酸を生成する場合は、発泡性接着剤組成物の剥離はより顕著になる。エポキシ基がカルボン酸とも熱硬化反応して三次元架橋を形成することができるからである。

【0039】

また、この発泡性接着剤組成物は、上記のエポキシ基及び／又はｔ－ブチルオキシカルボニル構造と別個に又は組み合わせて、ラジカル重合性のモノマー及び／又はオリゴマーと光ラジカル重合開始剤とを含んでもよい。発泡性接着剤組成物は、発泡のためにUVを照射されるときに光硬化も可能になり、熱硬化の場合と同様に被着体から剥離し易くなる。

【0040】

さらに、この発泡性接着剤組成物には、非発泡の接着性ポリマーのような他のポリマーや可塑剤や架橋剤等の添加剤がさらに含まれてもよい。

【0041】

本発明の発泡性接着剤組成物は、接着性ポリマー、発泡性成分、発泡開始剤、並びに、所望により、他の添加剤などの構成成分を、酢酸エチルやアセトンなどの適切な溶剤とともに混合して溶液を形成し、その後、溶剤を乾燥により除去することで製造できる。このような接着剤組成物は、溶液をポリエステルフィルムなどの適切な基材上に塗布し、その後、加熱により溶剤を除去することにより、テープ又はフィルムの形態に加工することができる。

【0042】

得られたテープ又はフィルムは、紫外線（UV）のような光の照射により活性化して発泡し、さらに加熱により発泡が促進されうる接着剤となる。このようなテープ又はフィルムは、自動車などの塗装用マスキングシートまたはテープ用、電子部品などの組み立て工程で使用される仮固定用接着シートまたはテープ用、および保護フィルム用接着剤などに適用できる。この接着シートまたはテープは、不要時には、光照射および必要に応じて加熱

30

40

50

により簡単に剥離除去することができるため、作業簡便化を促進するなどの利点を有する。例えば、半導体ウエハの製造工程時の固定用接着シート用途では、半導体ウエハは、大径の状態で製造され、素子小片に切断分離（ダイシング）された後に次工程であるマウント工程に移されるが、この際、半導体ウエハはあらかじめ接着シートに貼着された状態でグライインディング、ダイシングの各工程が加えられる。各工程において、固定用接着シートとしての接着性能を備え、ダイシング工程後、光照射および加熱により簡単に素子小片を回収することが可能となる。また、例えば、プリント配線板などの製造工程での保護フィルム用接着剤用途では、エッチング、メッキ、洗浄、プリプレグ硬化などの工程においては、保護フィルムとしての接着性能を備え、工程後、光照射および必要に応じて若干の加熱により簡単に保護フィルムを除去することが可能となる。

10

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例にしたがって説明する。ただし、本発明はこれらに限定されないことは当業者ならば容易に想到される。

1. 接着試験片の作製

実施例 1

アセトンの溶媒中で、発泡性成分をもったアクリル系粘着剤を100重量部、及び光酸発生剤（旭電化工業、アデカオプトマーSP-150）からなる発泡開始剤を2.5重量部それぞれ混合して接着剤溶液を調製した。ここで、100重量部のアクリル系粘着剤には、90重量%のn-ブチルアクリレートと10重量%の2-ヒドロキシエチルアクリレートの第1アクリル系共重合体を70重量部と、95重量%のt-ブチルアクリレートと5重量%のアクリル酸の共重合体からなって発泡性成分を含有する第2アクリル系共重合体を30重量部とを使用した。

20

この接着剤溶液は、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなる剥離処理された支持フィルム上に塗布した後、100℃で5分間加熱乾燥して、25μmの厚さをもった接着剤層を形成するようにした。

つぎに、この接着剤層は、50μmの厚さをもった無処理PETフィルムに貼着した。また、接着剤層から支持フィルムを除去して代わりにガラスを接着剤層に貼着して接着試験片を得た。

【0044】

30

実施例 2

本例では、酢酸エチルの溶媒中で、発泡性成分をもった上記第2アクリル系共重合体を含むアクリル系粘着剤を70重量部、リン酸2-エチルヘキシルジフェニルからなる可塑剤を30重量部、イソフタロイルビス（2-メチルアジリジン）からなる架橋剤を0.2重量部、及び光酸発生剤（旭電化工業、アデカオプトマーSP-150）からなる発泡開始剤2.5重量部を混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例1と同様に接着試験片を作製した。

【0045】

実施例 3

本例では、アセトンの溶媒中で、48重量%のn-ブチルアクリレートと48重量%のt-ブチルアクリレートと4重量%の2-ヒドロキシエチルアクリレートの共重合体からなって発泡性成分を含有するアクリル系粘着剤を100重量部、及び光酸発生剤（旭電化工業、アデカオプトマーSP-150）からなる発泡開始剤2.5重量部を混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例1と同様に接着試験片を作製した。

40

【0046】

実施例 4

本例では、酢酸エチルの溶媒中で、95重量%の2-エチルヘキシルアクリレートと5重量%のアクリル酸の共重合体からなって発泡性成分を有しないアクリル系粘着剤を80重量部、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボンジ（1, 1-ジメチルエチルエステル）（Decahydronaphthalene-2, 6-dicarboxyl

50

i c a c i d d i (1 , 1 - d i m e t h y l e t h y l e s t e r)) からなり発泡性成分を有する α -ブチルエステル基含有化合物 (本州化学、B-HND C) を 20 重量部、イソフタロイルビス (2-メチルアジリジン) の架橋剤を 0.2 重量部、及び光酸発生剤 (旭電化工業、アデカオプトマー S P-150) からなる発泡開始剤を 2.5 重量部混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に接着試験片を作製した。

【0047】

実施例 5

本例では、アセトンの溶媒中で、55 重量%の α -ブチルアクリレートと 35 重量%のグリシジルメタクリレートと 10 重量%の α -ブチルアクリレートとの熱硬化性の共重合体からなるアクリル系粘着剤を 100 重量部、光酸発生剤 (旭電化工業、アデカオプトマー S P-150) からなる発泡開始剤を 2.5 重量部混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に接着試験片を作製した。

【0048】

実施例 6

本例では、アセトンの溶媒中で、48 重量%の α -ブチルアクリレートと 48 重量%の α -ブチルアクリレートと 4 重量%の 2-ヒドロキシエチルアクリレートの共重合体からなるアクリル系粘着剤を 90 重量部、本州化学から B i s R S - F t - B O C の商品名で市販されている発泡性成分を 10 重量部、及び光酸発生剤 (旭電化工業、アデカオプトマー S P-150) からなる発泡開始剤を 2.5 重量部混合して接着剤溶液を調製し、且つ、その接着剤層を 25 μ m の厚さにする以外は、実施例 1 と同様に接着試験片を作製した。

【0049】

実施例 7

本例では、アセトンの溶媒中で、92.5 重量%の α -ブチルアクリレートと 7.5 重量%のアクリル酸の共重合体からなるアクリル系粘着剤を 47 重量部、多官能性アクリレート (日本化薬、K A Y A R A D D P H A) を 30 重量部、本州化学から B i s R S - F t - B O C の商品名で市販されている発泡性成分を 20 重量部、ベンジルジメチルケタールからなる光ラジカル重合性開始剤 (C i b a G e i g y、I r g a c u r eTM 651) を 0.2 重量部、光酸発生剤 (アデカオプトマー S P-150) の発泡開始剤 2.5 重量部を混合して接着剤溶液を調製する以外は、実施例 6 と同様に接着試験片を作製した。

【0050】

比較例 1

酢酸エチル中で、95 重量%の 2-エチルヘキシルアクリレートと 5 重量%のアクリル酸の共重合体からなって発泡性成分を有しないアクリル系粘着剤を 100 重量部、上記架橋剤を 0.2 重量部、発泡開始剤を 2.5 重量部混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に接着試験片を作製した。

【0051】

比較例 2

本例では、酢酸エチル中で、48 重量%の 2-エチルヘキシルアクリレートと 48 重量%の α -ブチルアクリレートと 4 重量%のアクリル酸の共重合体を 100 重量部、上記架橋剤を 0.2 重量部混合して接着剤溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に接着試験片を作製した。

【0052】

2. 接着試験片の評価

(1) 外観検査及び 180° 接着力の測定

つぎに、上述の接着試験片は 150℃ で 30 分間加熱した後に、その外観検査をして発泡状態の有無を確認した。あわせて、この接着試験片から 300 mm/分の剥離速度で無処理 P E T フィルムを剥離して 180° 接着力を測定した。このような外観検査及び 180° 接着力の測定は、また、上記加熱前に 3,000 mJ/cm² の紫外線を接着試験片に

10

20

30

40

50

照射した場合にも行った。下記の表 1 にその結果を示す。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

接着剤	接着特性	
	紫外線照射前 150℃/30 分間加熱	紫外線照射後 150℃/30 分間加熱
実施例 1	23.2 N/20mm (発泡せず)	2.9 N/20mm (発泡)
実施例 2	12.1 N/20mm (発泡せず)	2.8 N/20mm (発泡)
実施例 3	17.3 N/20mm (発泡せず)	8.3 N/20mm (発泡)
実施例 4	7.1 N/20mm (発泡せず)	4.3 N/20mm (発泡)
実施例 5	21.3 N/20mm (発泡せず)	10.8 N/20mm (発泡)
比較例 1	7.0 N/20mm (発泡せず)	14.0 N/20mm (発泡せず)
比較例 2	19.1 N/20mm (発泡せず)	19.0 N/20mm (発泡せず)

【 0 0 5 4 】

この表 1 から明らかなように、実施例 1～実施例 5 の場合、紫外線を照射することにより、接着剤中の ϵ -ブチルエステル構造が分解・発泡し、剥離容易性を発揮していることが分かる。特に、実施例 5 の場合は、紫外線を照射することにより酸が発生し、接着剤中のグリシジルメタクリレートのエポキシ開環重合反応、接着剤中の ϵ -ブチルオキシカルボニル構造が分解・発泡、及び分解によりできたカルボン酸とエポキシの硬化反応がおり、剥離容易性を発揮することが分かった。

それに対し、比較例 1 の場合は、 ϵ -ブチルオキシカルボニル構造を含まないため、紫外線を照射しても分解せず、発泡もしないことが観察された。そのため剥離容易性を発現しないことが分かった。また、比較例 2 の場合は、発泡開始剤（光酸発生剤）が存在しないため、紫外線を照射しても酸が発生せず、 ϵ -ブチルオキシカルボニル構造が分解・発泡しないことが観察された。そのため剥離容易性を発現しないことが分かった。

【0055】

(2) 加熱温度と発泡性及び接着力との関係

つぎに、実施例1の接着試験片を用いて加熱温度と発泡性及び接着力との関係について評価した。すなわち、接着試験片に $3,000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した後に、所定時間だけ 100°C 、 120°C 、 150°C にそれぞれ加熱をしたときに、その接着試験片の外観検査及び 180° 接着力の測定を求めた。表2には接着試験片についての加熱温度と発泡性及び接着力との関係を示す。

【0056】

【表2】

加熱温度	加熱時間			
	5分	15分	30分	60分
100℃	30.0 N/20mm (発泡せず)	28.0 N/20mm (少し発泡)	28.0 N/20mm (少し発泡)	20.5 N/20mm (少し発泡)
120℃	28.7 N/20mm (発泡せず)	26.6 N/20mm (少し発泡)	5.1 N/20mm (発泡)	3.6 N/20mm (発泡)
150℃	20.8 N/20mm (少し発泡)	3.7 N/20mm (発泡)	2.9 N/20mm (発泡)	1.7 N/20mm (発泡)

【0057】

この表2によれば、接着試験片が100℃に加熱された場合、少なくとも15分経過後に発泡を開始するけれども、60分経過しても激しく発泡せず剥離し難いままになっていることが分かる。また、接着試験片が120℃に加熱された場合は、少なくとも15分以内に発泡を開始し、30分を経過すると激しく発泡して剥離し易くなっていることが観察される。さらに、接着試験片が150℃に加熱された場合は、少なくとも5分以内に発泡を開始し、15分以上経つと激しく発泡して剥離し易くなっていることが観察される。

【0058】

10

20

30

40

50

また、実施例 6 の接着試験片についても加熱温度と発泡性及び接着力との関係进行评估した。結果を下記の表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

加熱温度／UV照射		加熱時間			
		5分	15分	30分	60分
80℃	UVなし	27.4 N/20mm 発泡せず	27.3 N/20mm 発泡せず	27.3 N/20mm 発泡せず	27.5 N/20mm 発泡せず
	UVあり	25.0 N/20mm 少し発泡	16.0 N/20mm 発泡	15.1 N/20mm 発泡	13.5 N/20mm 発泡
100℃	UVなし	29.6 N/20mm 発泡せず	27.9 N/20mm 発泡せず	28.6 N/20mm 発泡せず	28.2 N/20mm 発泡せず
	UVあり	18.5 N/20mm 少し発泡	13.0 N/20mm 発泡	11.3 N/20mm 発泡	11.3 N/20mm 発泡
120℃	UVなし	28.7 N/20mm 発泡せず	27.5 N/20mm 発泡せず	26.7 N/20mm 発泡せず	25.0 N/20mm 発泡せず
	UVあり	10.9 N/20mm 発泡	11.8 N/20mm 発泡	12.0 N/20mm 発泡	11.6 N/20mm 発泡

【 0 0 6 0 】

この表 3 において、「UVなし」とは、実施例 6 の接着試験片に紫外線を照射することなく、所定時間だけ 80℃、100℃、120℃にそれぞれ加熱をしたとき、その接着試験片の外観検査及び 180° 接着力の測定をしたことを意味する。また、「UVあり」とは、実施例 6 の接着試験片に 3, 000 mJ / cm² の紫外線を照射した後、所定時間だけ 80℃、100℃、120℃にそれぞれ加熱をしたとき、その接着試験片の外観検査及び 180° 接着力の測定をしたことを意味する。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

この表 3 によれば、接着試験片は、紫外線照射後に 80℃ に加熱された場合は、少なくとも 5 分以内に発泡を開始し、15 分を経過すると激しく発泡して剥離し易くなっていることが観察される。また、接着試験片が紫外線照射後に 120℃ に加熱された場合は、少なくとも 5 分以内に直ちに激しく発泡して剥離し易くなっていることが観察される。

【0062】

(3) 紫外線照射と発泡性及び接着力との関係

さらに、実施例 7 の接着試験片については、120℃ で 30 分間加熱をする前に、3,000 mJ/cm² の紫外線を照射するかどうかによって、接着試験片の外観及び 180° 接着力に変化するかを評価した。表 4 にはその評価結果が示されている。

【0063】

【表 4】

接着特性	接着剤	接着特性	
		紫外線照射前 120℃/30 分間加熱	紫外線照射後 120℃/30 分間加熱
	実施例 7	10.4 N/20mm (発泡せず)	0.1 N/20mm (発泡)

【0064】

この表 4 によれば、紫外線の照射により、接着試験片の発泡及び 180° 接着力の低下が観察される。その結果、光ラジカル重合性開始剤が、紫外線の照射により、接着剤層中の多官能性アクリレートを硬化させ、また、光酸発生剤が酸を発生させ、接着剤中の t-ブ

10

20

30

40

50

チルカーボネート構造を分解・発泡させ、剥離容易性を発揮することが分かった。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

本発明による発泡性接着剤組成物は、発泡処理前には耐熱性に優れまた発泡処理後は被着体から容易に剥離することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 高松 頼信

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友スリーエム株式会社内

(72)発明者 藤田 淳

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友スリーエム株式会社内

Fターム(参考) 4J040 DF031 FA012 FA222 HD18 JB08 KA13 KA37